

⑫ 公開特許公報(A)

平4-77307

⑮ Int. Cl.⁵
C 01 B 31/04識別記号 庁内整理番号
1 0 1 B 6345-4 G

⑬ 公開 平成4年(1992)3月11日

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全5頁)

⑭ 発明の名称 黒鉛微粉およびその製造方法

⑰ 特 願 平2-189672

⑱ 出 願 平2(1990)7月18日

⑲ 発 明 者 村 山 英 樹 神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成株式会社
総合研究所内

⑲ 発 明 者 本 多 勝 治 神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成株式会社
総合研究所内

⑲ 発 明 者 稲 村 正 昭 神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成株式会社
総合研究所内

⑲ 出 願 人 三菱化成株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

⑲ 代 理 人 弁理士 長谷川 一 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

黒鉛微粉およびその製造方法

2. 特許請求の範囲

- (1) 炭素網面が実質的に一方向に積層してなる黒鉛微粉であって、該黒鉛微粉の炭素網面の積層高さが0.5 μm 以下であり、その面間距離(d002)が3.354~3.470 Åで、かつ該黒鉛微粉の積層方向に対して垂直な断面の面積が1 μm^2 以下であって、該断面の形状が矩形あるいは扁平な楕円状を示し、その長軸が短軸の2倍以上であることを特徴とする黒鉛微粉。
- (2) 繊維の長さ方向に対して炭素網面が実質的に垂直に積層した繊維状炭素を該炭素網面に沿って解砕することにより、炭素網面が実質的に一方向に積層してなる黒鉛微粉であって、該黒鉛微粉の炭素網面の積層高さが0.5 μm 以下であり、その面間距離(d002)が3.354~3.470 Åで、かつ該黒鉛微粉の積層方向に対して垂直な断面の面積が1 μm^2 以下であって、該断面の形状が矩形あるいは扁平な

楕円状を示し、その長軸が短軸の2倍以上であることを特徴とする黒鉛微粉の製造方法。

(3) 解砕処理がアルカリ金属化合物を加え、熱処理する請求項2記載の黒鉛微粉の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

[発明の属する技術分野]

本発明は、黒鉛微粉に関するもので、より詳しくは炭素網面が一方向に揃った黒鉛微粉とその製造法に関するものである。

[従来技術]

黒鉛微粉は、電気伝導性、熱伝導性、褶動性、耐熱性、化学的安定性に優れ、導電性塗料、工業用潤滑剤、帯電防止剤、さらには電池材料、放熱材、各種複合材用添加剤などとして広く用いられている。

これらの用途に関して、黒鉛微粉の大きさが1 μm 以下であることを要求されることが多い。

従来の黒鉛微粉の製造方法としては、天然黒鉛あるいは人造黒鉛の塊を機械的に粉砕・分級するのが一般的であるが、黒鉛は発達した炭素網面が積

層した異方性の大きな材料であって、炭素網面自体は壊れ難く、それに対して網面の積層方向に関しては柔らかく、滑り易い性質を持っており、このような材料を三次元方向のいずれの方向についても $1\mu\text{m}$ 以下に粉碎することは困難である。

また、このように機械的粉碎により $1\mu\text{m}$ 以下の微粉とすることは、部分的には可能でも全体として $1\mu\text{m}$ 以下にすることは非常に困難であるうえ、粉碎してこのような微細な黒鉛微粉を得るためには、その粉碎エネルギーも極めて大きなものが必要となる。

これを解決するための手段としては、粉碎しやすい炭素粉末、例えばコークスなどを粉碎したものを黒鉛化する方法や、もともと粒径 $1\mu\text{m}$ 以下の炭素微粉であるカーボンブラックを熱処理する等の方法が知られている。

[発明が解決しようとする課題]

しかしながらコークス等を用いる方法では、黒鉛化処理中に凝集・合体してしまうため所期の目的であるサブミクロンオーダーの黒鉛微粉を得るこ

あった課題が解決できるばかりでなく、これまで不可能と考えられていたほぼ理想に近い形態とマイクロ構造を有する黒鉛微粉の製造を可能に出来ることに思い至り、本発明を完成した。

すなわち本発明の目的は、粒径がサブミクロンオーダーで、しかもグラファイト網面が一方向に配向したような制御されたマイクロ構造を有するという、これまでにない黒鉛微粉およびその製造方法を提供することにある。

かかる目的は、炭素網面が実質的に一方向に積層してなる黒鉛微粉であって、該黒鉛微粉の炭素網面の積層高さが $0.5\mu\text{m}$ 以下であり、その面間距離(d_{002})が $3.354\sim 3.470\text{\AA}$ で、かつ該黒鉛微粉の積層方向に対して垂直な断面の面積が $1\mu\text{m}^2$ 以下であって、該断面の形状が矩形あるいは扁平な楕円状を示し、その長軸が短軸の2倍以上であることを特徴とする黒鉛微粉、及び繊維の長さ方向に対して炭素網面が実質的に垂直に積層した繊維状炭素を該炭素網面に沿って解砕することにより、炭素網面が実質的に一方向に積層してなる黒鉛微粉で

とは難かしい。

一方カーボンブラックを黒鉛化処理する方法でも、黒鉛化度を高めること自身にも問題があり、さらにコークス粉碎法と同様に、黒鉛化処理中の凝集・合体の問題がある。

またいずれの場合にも、その黒鉛微粉のマイクロ構造に着目して見ると、炭素網面がきれいに積層したグラファイト構造ではなく乱雑な構造となっており、いわゆるグラファイトと呼ばれるときにイメージされる構造とは異なった構造となっているものが多い。

さらにいずれの場合も、黒鉛化処理に際しては 2000°C 以上の高温で処理する必要があり、取扱性を含めた装置上の制約の他、生産コストの面からも難点があった。

[課題を解決するための手段]

そこで本発明者らは、鋭意検討した結果、出発炭素材料としてもともと微細なグラファイト網面が集まったような構造のものを選んでそれを解砕すれば、上記のような従来技術では解決が困難で

あって、該黒鉛微粉の炭素網面の積層高さが $0.5\mu\text{m}$ 以下であり、その面間距離(d_{002})が $3.354\sim 3.470\text{\AA}$ で、かつ該黒鉛微粉の積層方向に対して垂直な断面の面積が $1\mu\text{m}^2$ 以下であって、該断面の形状が矩形あるいは扁平な楕円状を示し、その長軸が短軸の2倍以上であることを特徴とする黒鉛微粉の製造方法、により容易に達成される。

以下本発明を詳細に説明する。

本発明で用いる出発炭素材料は、微細なグラファイト網面が集まったような構造の炭素材料であれば特に限定されるものではないが、グラファイト網面が一次元方向に積層したマイクロ構造を持ったものが望ましい。

このような炭素材料として、例えば本発明者等が特許出願しているリボン状炭素繊維(特願平1-286673)を挙げることができる。

該炭素繊維は、一酸化炭素を原料として金属超微粒子の触媒作用により生成する微細な繊維状炭素で、繊維の幅が $0.05\sim 0.7\mu\text{m}$ 、長さが数~数十 μm であり、繊維軸に対して炭素網面が一様に垂直

に積層するという非常に特徴的なマイクロ構造を有するとともに、比較的低温で生成するにもかかわらず黒鉛化度が高いものとなっている。

例えば700°Cの反応により得た繊維の d_{002} (炭素網面間の距離)は3.366Åであり、黒鉛単結晶の値3.354Åに非常に近い値で、MeringとMeireの式より計算すると黒鉛化度は86%と見積もられる。

このように高度な黒鉛化炭素を得るには通常2500~3000°Cの熱処理を必要とすることを考えると、異例の低い温度で直接黒鉛化度の高い繊維が得られている。

該繊維状炭素は、一酸化炭素と水素の混合ガス(混合比1:1)とともに繊維成長の触媒原料として全炭素原子重量を100として、鉄重量が1~20になるよう鉄ペンタカルボニルを添加した原料ガスを、550~800°Cに設定した電気炉中に設置した反応管に60ℓ/hr前後の割合で連続挿入して得ることができる。(特願平1-286673)。

このようにして得たサブミクロンオーダーのグラファイトが一次元方向に積層して繊維状になっ

金属あるいはアルカリ金属化合物と該繊維状炭素を混合したものを加熱する方法がある。

後者の方法は、ヤシ殻チャー、石油コークス、石炭などの炭材やリグニンをKOHとともに加熱乾留することにより高表面積活性炭の得られることが近年知られており(例えば、山口達明;日本化学会誌、1988(2)、p217~220、H. Marsh and D. Crawford, Carbon 20, 419(1982))、その際に一般的に用いられている方法である。

後者の方が簡単であるばかりでなく、時間的にも短くてすみ、装置的にも単純なものにすることができ好ましい。

アルカリ金属化合物としては、水酸化物の他、塩化物、臭化物などのハロゲン化物や酸化物、あるいは硝酸塩、硫酸塩、炭酸塩などの無機塩、または酢酸、シュウ酸、石炭酸などの有機酸塩、もしくはアルコキシドなどの化合物を用いることができる。

該繊維状炭素とアルカリ金属化合物との配合については、炭素1モルに対してアルカリ金属が

た、黒鉛微粉を得るための出発物質として理想的なマイクロ構造と形態を有する繊維状炭素を、第1図に示すように解砕することによってマイクロ構造の制御された黒鉛微粉を得るものである。

該繊維状炭素を解砕する方法として、種々検討した結果、例えばジェットミルを用いたり、あるいは超音波を利用するなどの機械的な解砕法でもよいが、この繊維の高い黒鉛化性を利用して層間にアルカリ金属を挿入させて熱処理することにより解砕するのが特に好ましい。

用いるアルカリ金属は特に限定されるものではないが、炭素層間を押し広げて侵入することにより該繊維状炭素を解砕することを考えると、黒鉛の層間に挿入するもので、しかもなるべく原子半径の大きなもの、例えばカリウムなどが好ましい。

また、該繊維状炭素の解砕にあたっては、アルカリ金属の蒸気に該繊維状炭素をさらして層間にアルカリ金属を挿入させた後、これを急激に加熱して破壊してもよいが、もっと簡単に、アルカリ

0.01~100モル、より好ましくは0.1~10モルとなるようにアルカリ金属あるいはアルカリ金属化合物を添加するのが望ましい。

該繊維状炭素とアルカリ金属化合物の混合においては、固体状態のままで混合してもよいが、アルカリ金属化合物を水溶液やアルコール溶液などとして該繊維状炭素と混合し、その後乾燥させる方法をとるとより効率的である。

次にこの該繊維状炭素とアルカリ金属化合物の混合物を所定温度で熱処理する。熱処理温度は500~1200°C、より好ましくは600~1000°Cが望ましい。

また、昇温過程でいったん所定温度に保ち、脱水処理をすることも望ましい。この脱水処理温度は100~600°C、より好ましくは200~500°Cが望ましい。

この熱処理した混合物を十分水洗し、乾燥することにより黒鉛微粉を得る。

この方法によれば、該繊維状炭素の積層した炭素層を数十Å~数百Åの厚さに解砕出来るため、ま

た該繊維の幅が $1\mu\text{m}$ 以下であることから、黒鉛の塊を粉砕する際に問題となる炭素網面方向の微細化であるとか、全体を $1\mu\text{m}$ 以下にする困難さの問題は存在せず、確実にサブミクロンオーダーの微粉とすることができる。

また、該繊維状炭素は遷移金属の特異な触媒効果を利用して生成させるため数百度で得ることができ、これまで必要であった 2000°C 以上の黒鉛化処理工程を必要としない。解砕も 1000°C 以下で行なうことにより、全工程を通じて 1000°C 以下というエネルギー的にも装置的にも非常に有利な方法とすることができる。

さらにそればかりではなく、本方法はこれまで不可能であった黒鉛網面が一方向にきちんと配向したマイクロ構造を有する黒鉛微粉が得られるものである。

このようにして得た黒鉛微粉の粒子構造を第2図に、また該黒鉛微粉の炭素網面の粒子構造を第3図に示す。

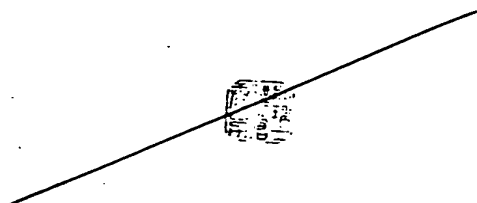
して行なった。

実施例1～4で得られた黒鉛微粉の物性を表1に示す。

比表面積は、窒素吸着法によって求めた。

X線回折は、学振法に基づき、シリコン単結晶粉末を内部標準として用い、ステップスキャンニング法で測定した。

出発原料であるリボン状炭素繊維の SBET が $110\text{ m}^2/\text{g}$ 、 doo2 が 3.37 \AA 、 Lc が 230 \AA であることを考えると、該繊維に比べて生成した黒鉛微粉は比表面積(SBET)が増大し、 doo2 値が比較的小さく保たれたまま、すなわちマイクロ構造の配向性を保ったまま、積層したグラファイト層の厚み(Lc)が著しく小さくなっていることがわかる。



[実施例]

実施例 1

リボン状炭素繊維(濃塩酸煮沸処理により繊維成長触媒鉄化合物を取り除いたもの)に水/エタノール混合溶液(50/50)に溶解した水酸化カリウム(重量比にして繊維状炭素の4倍)を加えてよくかき混ぜ、 115°C で乾燥した。

この混合物を磁性ルツボに入れ、窒素気流下で $20^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で昇温し 400°C で30分脱水後、同じく $20^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で昇温して 800°C とし1時間保った。反応後内容物を取り出し、十分水洗いを繰り返しアルカリ分を溶出させた後に 115°C で乾燥した。

実施例 2

800°C での保持時間を3時間とした他は実施例1と同様にして行なった。

実施例 3

熱処理温度を 900°C とした他は実施例1と同様にして行なった。

実施例 4

昇温速度を $1^{\circ}\text{C}/\text{分}$ とした他は実施例1と同様に

表 1

	収率 (%)	SBET (m^2/g)	doo2 (\AA)	Lc (\AA)
実施例 1	85.9	716	3.42	37
実施例 2	66.0	829	3.42	33
実施例 3	56.2	860	3.40	46
実施例 4	69.9	941	3.43	23

[発明の効果]

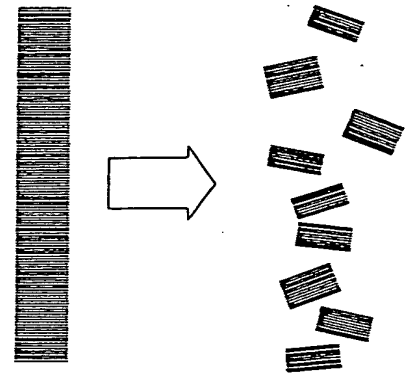
本発明によれば、黒鉛化度の高い炭素網面が繊維の長さ方向に対して実質的に垂直に積層した繊維状炭素を好ましくはアルカリ金属化合物を用いて解砕することにより、粒径がサブミクロンオーダーで、しかも炭素網面が一方向に配向したような制御されたマイクロ構造を有するというこれまでにない黒鉛微粉を確実に、しかも比較的低温条件で簡便に製造することができる。

そして得られた本発明の黒鉛微粉は、導電性塗料、工業用潤滑剤、帯電防止剤、さらには電池材

料、放熱材、各種複合材用添加剤などとして広く使用される。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明における黒鉛微粉の製造方法の概念図であり、第2図は得られた黒鉛微粉の粒子の構造、第3図は得られた黒鉛微粉の炭素網面の状態を示す粒子の構造である。
~~とそれぞれ顕微鏡写真で表わした図~~



第 1 図

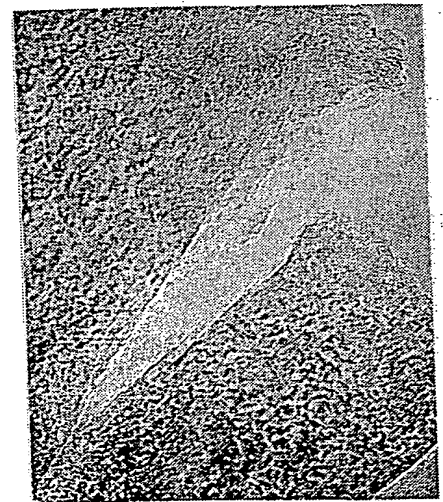
出願人 三菱化成株式会社
代理人 弁理士 長谷川 一

(ほか1名)



0.3 μm

第 2 図



0.05 μm

第 3 図